

Cu-Ni-Si 銅合金の導電率と硬度に及ぼす冷間圧延と微量添加元素の影響

著者	渋谷 直人, 鈴木 茂, 三村 耕司, 一色 実, 早稻田 嘉夫
雑誌名	東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報
巻	60
号	1/2
ページ	13-19
発行年	2005-03-01
URL	http://hdl.handle.net/10097/30817

Cu-Ni-Si 銅合金の導電率と硬度に及ぼす冷間圧延と 微量添加元素の影響

渋谷 直人*, 鈴木 茂**, 三村 耕司**, 一色 実**, 早稲田 嘉夫**

Effects of Cold Rolling and Addition of a Small Amount of Alloying Elements on Electrical Conductivity and Hardness of Cu-Ni-Si Alloys

By Naoto SHIBUTANI, Shigeru SUZUKI, Kohji MIMURA, Minoru ISSIKI,
and Yoshio WASEDA

In order to study the effects of cold rolling and addition of a small amount of iron and magnesium on electrical conductivity and hardness of Cu-3mass%Ni-0.65mass%Si alloys, electrical resistivity and Vickers hardness were measured. Some of samples were cold rolled to 50% in thickness after solution treatment. The results showed that the cold rolling and addition of these elements enhance the precipitation rate of the Cu-Ni-Si alloys during aging, and they increase the hardness of the alloys.

(Received November 12, 2004)

Keywords: copper-nickel-silicon alloy, cold roll, work hardening, electrical resistivity, Vickers hardness, isochronal annealing, isothermal annealing

1. 緒言

近年、電子機器の小型高性能化に伴い、配線の細線化・省電力化が進んでおり、高い導電性と硬度をもつ導電材が必要とされている。こうした材料として、Cu-Be 合金が知られているが、添加する Be に毒性がある。そのため、環境負荷軽減の観点から新しい合金の開発が進められている。その合金として注目されているものに、Cu-Ni-Si 系合金がある。これまで、Cu-Ni-Si 系合金の時効処理による特性変化についていくつかの報告がなされている^{1)~6)}。この合金の強度や導電性は Cu-Be 系合金と同様に時効処理によって上昇するが、Cu-Ni-Si 系合金の強度は一般に Cu-Be 合金のそれに比べて劣る。しかし、従来用いられてきた Cu-Ni-Si 系合金は不純物元素やプロセスの制御が十分とはいえない。このため、微量元素の添加や加工と時効処理の組み合わせにより、この析出型銅合金における機械的特性が改善される可能性がある。

そこで本研究では特性改善の指針を得るため、高純度 Cu-Ni-Si 系合金をベースに電気抵抗率に与える影響が比較的少ないと考えられる Mg あるいは Fe を添加し、それらの添加による特性変化を調査した。また、合金を溶体化後に冷間圧延を加えることによる特性変化も調べ、新しい銅合金の成分やプロセス設計のための指針を得ることとした。

2. 実験方法

2.1. 試料の作製と処理

合金の特性は不純物の影響を受けやすいため、本研究では高純度ベースの Cu-Ni-Si 系合金を作製した。素材には 6N(99.9999%)の銅、4N のニッケル、6N のシリコン、4N のマグネシウム、5N の鉄を用いた。Cu-Ni 系と Cu-Si 系の二元系状態図⁷⁾と Cu-Ni-Si 三元系状態図⁸⁾を参考に、溶体化処理によ

* 東北大学大学院工学研究科

** 東北大学多元物質科学研究所

って Cu 母相中に添加元素が固溶すると考えられる組成を選択した。水素プラズマアーク溶解法によってボタン状に作製した。得られた合金の化学組成は、Cu-2.90mass%Ni-0.635mass%Si (以下、Cu-Ni-Si と略す)、Cu-2.96mass%Ni-0.64mass%Si-0.049mass%Mg (以下、Cu-Ni-Si-Mg と略す)、Cu-2.91mass%Ni-0.65mass%Si-0.104mass%Fe (以下、Cu-Ni-Si-Fe と略す)である。ボタン状の試料は圧延後、1173K において一時間、均一化焼鈍を行った。

電気抵抗率測定用試料の形状は $0.3 \times 2 \times 25 \text{ mm}^3$ であり、硬さ測定用の試料形状は $0.5 \times 5 \times 8 \text{ mm}^3$ であった。溶体化後に室温で加工しない試料については、それらの形状の試料を 1173K において 3.6ks の間、焼鈍した後に室温にて急冷することにより溶体化処理を行った。

一方、溶体化処理後に加工する試料については、最終板厚の 2 倍まで圧延後に上と同様の溶体化処理を施した後に、室温で約 50%の冷間圧延を行った。このようにして作製した圧延板材を切断することにより、上記と同様の電気抵抗率測定用試料や硬さ測定用試料の形状に成形した。

以上のようにして得られた溶体化処理した試料やその後冷間圧延した試料は、等時焼鈍と等温焼鈍を施した。等時焼鈍による時効処理では、試料を 473K から 25K おきに 600s ずつ保持し空冷した。一方、等温焼鈍では 720K と 740K において焼鈍を行った。焼鈍中の試料表面の酸化を防ぐため、等時焼鈍と等温焼鈍は Ar-10% H_2 雰囲気中で行った。

2.2. 測定

試料の電気抵抗率測定は四端子法により室温において行った。電気抵抗率測定用試料には、両端近くに $\phi 0.1 \text{ mm}$ の白金のポテンシャルリードをスポット溶接により取り付け、その間の電位差を測定した。室温における電気抵抗率は、その電圧値および電流値と計測した形状因子から算出した。

硬度はマイクロビッカース硬さ試験機を用いて測定した。試料面をバフ研磨によって鏡面状にした後、98.07mN の荷重により 7 点での硬度を測定し、最大値と最小値を除いた 5 点の平均値を硬度とした。

3. 実験結果と考察

3.1. Cu-Ni-Si 合金の等時焼鈍による電気抵抗率変化

Fig.1 に、溶体化処理後の Cu-Ni-Si 合金(ST:Solution Treated)、および溶体化処理後に冷間圧延を

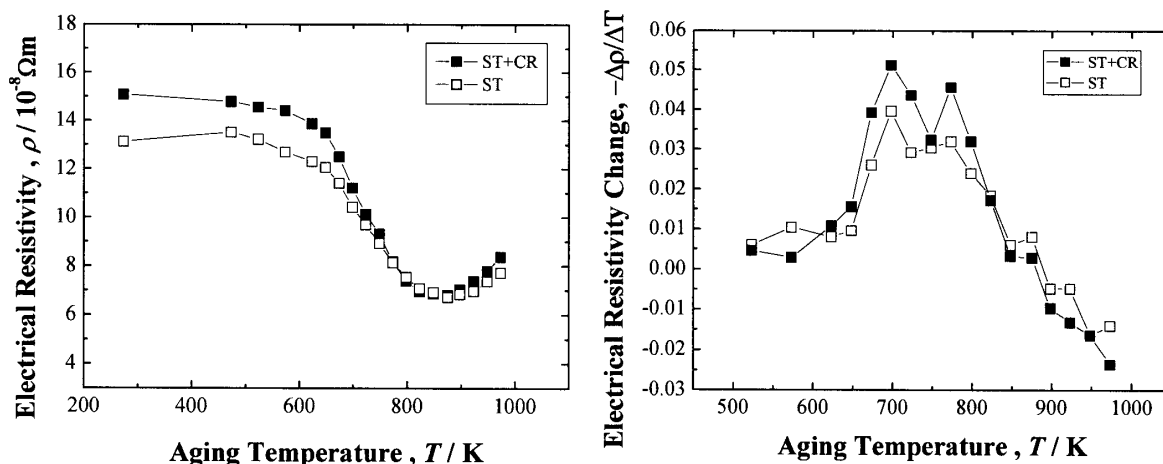


Fig.1 Change in electrical resistivity of Cu-Ni-Si alloys as solution treated (ST) and cold rolled after solution treatment (ST+CR) by isochronal annealing

Fig.2 Isochronal annealing curves of electrical resistivity change of Cu-Ni-Si alloys as solution treated (ST) and rolled after solution treatment (ST+CR).

加えた Cu-Ni-Si 合金(ST+CR:Solution Treated + Cold Rolled)の等時焼鈍による電気抵抗率の変化を示す. 時効開始前では, 溶体化後に冷間圧延した試料の電気抵抗率は, 溶体化したままの試料の値よりも大きくなっている. これは, 冷間圧延した試料において圧延により転位が導入され電気抵抗率が上昇したためと考えられる. いずれの試料でも 600K 付近での焼鈍により電気抵抗率が下がりはじめ, この温度付近でこの銅合金中 Ni-Si 系の析出物が形成し初めていると考えられる. さらに, 約 850K 以上での焼鈍により電気抵抗率が上昇しており, これらの挙動は形成した析出物が再固溶していることを示唆している.

析出速度に及ぼす冷間圧延の影響を調べるために, Fig.1 の等時焼鈍における温度ごとの電気抵抗率の変化を, 微分曲線の形で Fig.2 に示した. 冷間圧延した試料では, 低温側において電気抵抗率が大きく変化しており, 変化率のピークが低温側に移動している. これは, 冷間圧延によって導入されら転位が, 析出物の核生成サイトとして働き, 析出物の成長にも影響しているためと考えられる.

3.2. Cu-Ni-Si 合金の等時焼鈍による硬度変化

Fig.3 に溶体化処理後の Cu-Ni-Si 合金および溶体化処理後に冷間圧延を加えた Cu-Ni-Si 合金の等時焼鈍による硬度変化を示す. 冷間圧延を加えた試料では, 等時焼鈍の開始当初から硬度が高く, これは圧延による加工硬化によるものと思われる. また, 圧延後の試料では溶体化のみの試料に比べ, 等時焼鈍による硬度の最大値が低温側に移動している. これは, 圧延した試料では導入された転位のために析出物の密度が高くなっており, 溶質原子が母相から析出物へ拡散する距離が短いことによると考えられる.

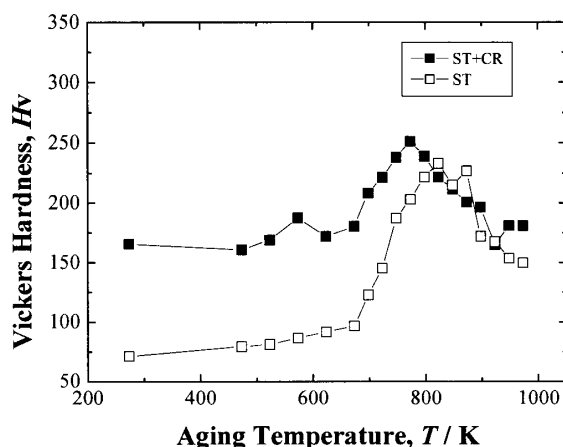


Fig.3 Change in micro-Vickers hardness of Cu-Ni-Si alloys as solution treated (ST) and cold rolled after solution treatment (ST+CR) by isochronal annealing

3.3. Cu-Ni-Si 合金の等温焼鈍による特性変化

Fig.4 に溶体化処理後の Cu-Ni-Si 合金および溶体化処理後に冷間圧延を加えた Cu-Ni-Si 合金の 720K での等温焼鈍による電気抵抗率変化を示す. 試料によりばらつきはあるが, 等時焼鈍と同様に時効開始時には冷間圧延試料の電気抵抗率の方が高い. しかし, 約 3000s 以上の焼鈍により, 圧延試料の電気抵抗率が圧延前の試料の電気抵抗率を下回っている. これは, 冷間圧延した試料では, 転位導入による析出密度の増加により, 母相中の溶質原子の量が大きく低下し, 電気抵抗率の大きく低下しているためと考えられる. このことから, 冷間圧延による時効中の電気抵抗率低下は, 等温焼鈍において観察されると考えられる.

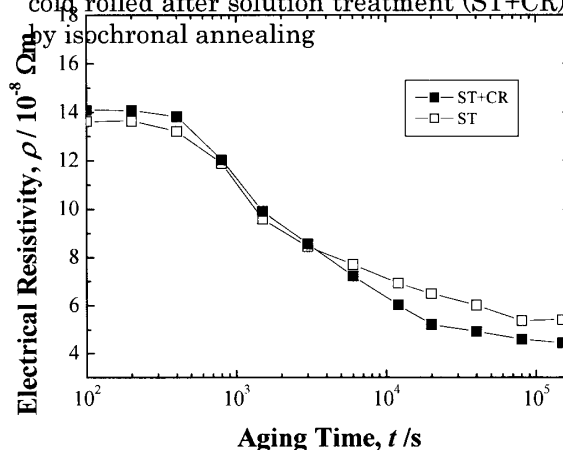


Fig.4 Change in electrical resistivity of Cu-Ni-Si alloys as solution treated (ST) and cold rolled after solution treatment (ST+CR) by isothermal annealing at 720 K.

3.4. Cu-Ni-Si 合金の等温焼鈍過程に及ぼす加工の効果

析出の経時変化を析出機構の面から考察するために、析出分率 f と時間 t の関係を次式の Johnson-Mehl-Avrami の式⁹⁾により解析することができる。

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

ここで、 k は速度定数、 n は反応機構指数を示す。析出分率 f は電気抵抗率から次式のようにして求めることができる¹⁰⁾。

$$f = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0 - \rho_e} \quad (2)$$

ここで、 ρ_0 は時効処理前の電気抵抗率、 ρ_t は時効時間 t における電気抵抗率、 ρ_e は長時間時効後における電気抵抗率である。Fig.4 の結果を用いて、(1)式の $\ln(-\ln(1-f))$ と $\ln(t)$ の関係を示すと Fig.5 のようになる。反応機構指数 n は各段階での析出形態を対応していると考えられる。たとえば、藤原らの Cu-Fe-P 合金の報告¹¹⁾によると、析出初期の高い n 値をとるときには核生成及び成長が同時に進行している段階であり、析出後期の低い n 値では核成長のみが起こっていると考えられている。Fig.5 において、 $\ln(t) = 7$ ($t = 1200$ s) 付近より短時間側で n の値が大きく、長時間側で小さくなっている。この変化は、時効初期で析出物の核生成が電気抵抗率の変化に影響していることに対応している。また、溶体化したままの試料の n 値は時効に伴って大きく低下しているのに対し、溶体化後圧延した試料の n 値の時効による変化は大きくない。これは、長時間時効側においても圧延によって導入された転位上に優先的に析出した析出物が保持されているためと考えられる。

3.5. Cu-Ni-Si 合金の等温焼鈍における硬度変化

Fig.6 に溶体化処理後の Cu-Ni-Si 合金および溶体化処理後に冷間圧延を加えた Cu-Ni-Si 合金の 720K での等温焼鈍における硬度変化を示す。等温焼鈍の場合と同様に、冷間圧延した試料では加工硬化のために時効開始時から硬度が高い。また、硬度の最大値は冷間圧延によってわずかながらの上昇が見

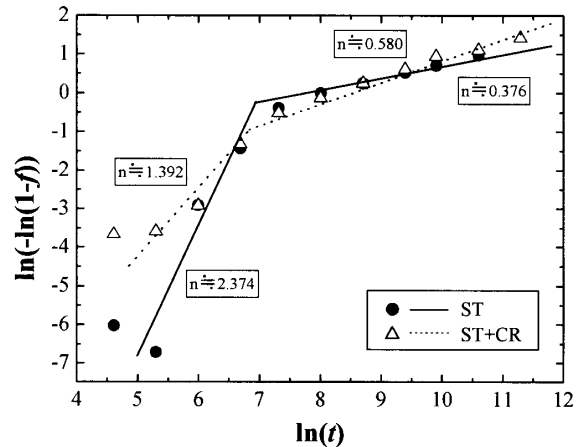


Fig.5 Relationship between $\ln(-\ln(1-f))$ and $\ln(t)$ in Cu-Ni-Si alloys as solution treated (ST) and cold rolled after solution treatment (ST+CR) during isothermal annealing at 720 K.

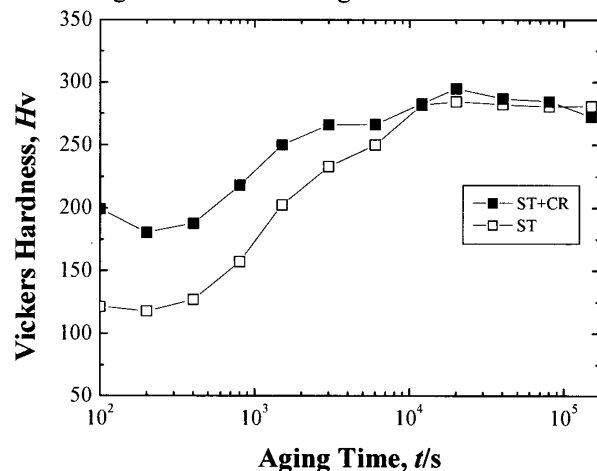


Fig.6 Change in micro-Vickers hardness of Cu-Ni-Si alloys as solution treated (ST) and cold rolled after solution treatment (ST+CR) by isothermal annealing at 720 K

られ, 冷間圧延による転位の導入が核生成を促進し, それが硬度上昇に寄与していることが考えられる. 長時間の時効による硬度の低下は, 主に析出物の粗大化や内部歪の開放によるものと考えられる.

3.6. 微量な鉄あるいはマグネシウムの添加による特性変化

Fig.7 は Mg あるいは Fe を添加した Cu-Ni-Si 合金を溶体化処理後に冷間圧延を加えた試料の等時焼鈍による電気抵抗率の変化を示している. これらの合金の等時焼鈍における温度ごとの電気抵抗率の変化を微分曲線の形で Fig.8 に示す. これらの結果から, これらの銅合金の時効は基本的に同様の速度で進んでいると考えられるが, 時効による電気抵抗率低下において添加元素の効果が見られた. 一方, Fig.9 にこれらの合金の等時焼鈍による硬度変化を示す. 微量元素を添加した合金の硬度の方が, 微量元素を添加していない Cu-Ni-Si 合金の値よりも大きく, 特に Fe を添加した合金で大きい傾向が見られた. すなわち, 電気抵抗率の変化だけではなく, これらの時効による硬度変化においても, 微量の Fe や Mg が硬度を上昇させている効果が観察された.

最後に, 本研究で作製した合金の中で, 等時焼鈍と等温焼鈍により高い導電率 (%IACS で表示) と硬度が得られた試料の結果を Fig.10 に示す. Fig.10 には, 従来の Cu-Ti 合金や Cu-Be 合金の導電率や硬度の関係も示した. これらの関係から, 等時焼鈍よりも等温焼鈍を施した試料の方が, 高い強度や導電率を示していることがわかる. また, Fe を添加して冷間圧延を施した Cu-Ni-Si 合金の特性の向上は大きく, Cu-Be 当金の特性に近い値をとっていることがわかった.

以上の結果から, 冷間圧延や Fe 添加により導電率や強度を最適化する条件を明らかにすることにより, Cu-Be 合金の特性に匹敵する環境調和型の合金の実現が可能であると考えられる. また, 各種の処理を施した試料の微細組織観察や精密構造解析を行うことにより, 複

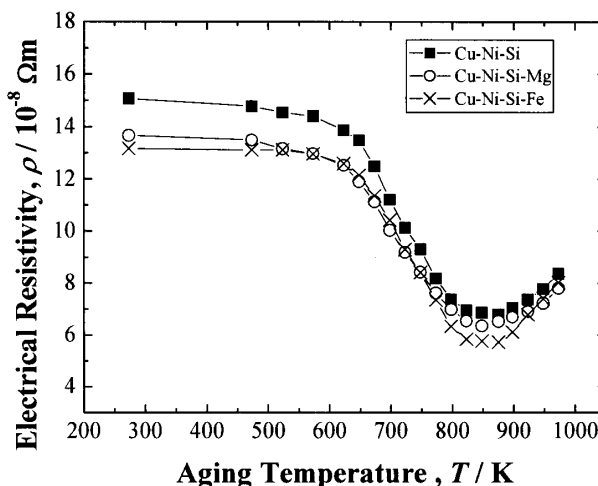


Fig.7 Changes in electrical resistivity of Cu-Ni-Si, Cu-Ni-Si-Mg and Cu-Ni-Si-Fe alloys rolled after solution treatment by isochronal annealing

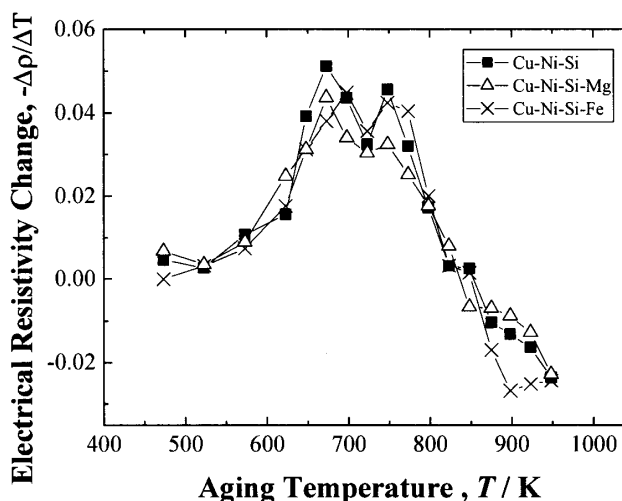


Fig.8 Isochronal annealing curves of electrical resistivity change of Cu-Ni-Si, Cu-Ni-Si-Mg and Cu-Ni-Si-Fe alloys rolled

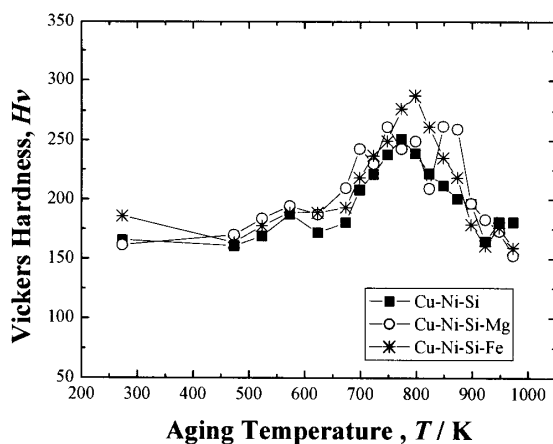


Fig.9 Change in micro-Vickers hardness of Cu-Ni-Si, Cu-Ni-Si-Mg and Cu-Ni-Si-Fe alloys rolled after solution treatment by isochronal annealing

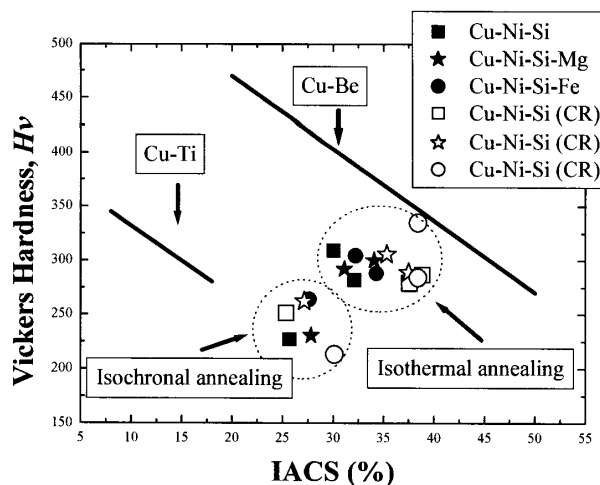


Fig.10 Electrical conductivity versus micro-Vickers hardness for several copper base alloys.

雑な析出状態の変化を明らかにすることが必要である。これらの析出状態に関する知見に基づき、導電率や強度を向上させるための技術が確立されることが考えられる。

4. 結論

高純度 Cu-Ni-Si 合金の導電率や強度に及ぼす微量の鉄またはマグネシウムの添加による影響を、室温での電気抵抗測定とマイクロビッカース硬さ試験により調べた。主な結果は次の通りである。

- (1) 溶体化した合金に冷間圧延を加えた合金では、等時焼鈍による電気抵抗率の変化が低温側に移動しており、析出が速まる傾向が示唆された。これには転位導入により析出物の密度が高くなっていることが影響していると考えられる。
- (2) 圧延による加工硬化によって硬度が上昇し、等時焼鈍による析出強化も確認できた。しかし、硬度は析出物の形態等によって左右されるため、時効による硬化挙動は電気抵抗率の変化とは必ずしも一致しない。
- (3) 等温焼鈍による電気抵抗率や硬度の変化は基本的に等時焼鈍の結果と対応していたが、導電率や強度の上昇のためには等温焼鈍をベースにした時効処理が有効であると考えられる。
- (4) 溶体化後に冷間圧延した合金の電気抵抗率や硬度に及ぼす微量の Fe と Mg の添加の影響を調べたところ、特に Fe 添加した合金において高い導電率や強度が得られることが示唆された。

今後は、Fe などの添加元素の組み合わせや量および多段的な時効や加工などの組み合わせを検討し、微視的な析出過程を明らかにすることにより、環境調和型の合金が開発されることが期待できる。

文献

- 1) 岡本正三：日本金属学会誌, 3, (1939), 336-348.
- 2) 小松原嶽次郎：古河電工時報特集号, (1949), 1-39.
- 3) 宮藤元久, 中島安啓, 花多山悟：日本電子材料技術協会第 21 回秋期講演大会概要集, (1984), 34-36.
- 4) D.E. Schuder: Proc. 6 th Intern. Electronic Packaging Soc. (1986), 620-635.
- 5) 宮藤元久, 松井隆, 原田英和：伸銅技術研究会誌, 21, (1970), 80-88.
- 6) 藤原英道, 里達雄, 神尾彰久：日本金属学会誌, 62, (1998), 301-309.
- 7) T. B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak : Binary Alloy Phase Diagrams

Second Edition, ASM International, (1990), 1442-1444, 1477-1478.

- 8) 岡本正三: 日本金属学会誌, 3, (1939), 411-420.
- 9) 堀茂徳, 佐治重興: 伸銅技術研究会誌, 9, (1970), 201-210.
- 10) 小松伸也, 藤川辰一郎: 軽金属, 47, (1997), 396-406.
- 11) 藤原英道, 佐藤力, 中野耕作: 伸銅技術研究会誌, 30, (1991), 106-114.